

# FILM ADHESIVE AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP10265760

Publication date: 1998-10-06

Inventor: TAKAHAMA KEIZO; OKUGAWA YOSHITAKA

Applicant: SUMITOMO BAKELITE CO

Classification:

- International: C09J7/00; C08G73/10; C09J179/08; C09J7/00;  
C08G73/00; C09J179/00; (IPC1-7): C09J179/08;  
C08G73/10; C09J7/00

- european:

Application number: JP19970069371 19970324

Priority number(s): JP19970069371 19970324

Report a data error here

## Abstract of JP10265760

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject adhesive capable of heat pressing and adhering to a heat-resistant resin in a short time and excellent in heat resistance by using a polyimide resin having a specific structure. **SOLUTION:** This film adhesive consists of a polyimide resin consisting of a repeating unit expressed by formula I (Ar is one or more of tetravalent organic groups; X is one or more of divalent organic groups, 40-100% of which have at least one cyclohexane ring, and the rest is one or more of other divalent groups) as a main component. The polyimide resin is produced by dehydrating and cyclizing a polyamide acid obtained by reacting (a) mole of one or more sorts of diamine expressed by formula II, (b) mole of one or more sorts of other diamine and (c) mole of an amine expressed by formula III (Y is a monovalent organic group) as an amine component with (d) mole of one or more sorts of tetracarboxylic acids dianhydride expressed by formula IV as an acid component in a molar ratio of  $0.05 \leq a/(a+b+0.5c) \leq 1.0$ ,  $0 \leq 0.5c/(a+b+0.5c) \leq 0.1$  and  $0.95 \leq d/(a+b+0.5c) \leq 1.05$ .

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-265760

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

C 0 9 J 179/08

C 0 9 J 179/08

C 0 8 G 73/10

C 0 8 G 73/10

C 0 9 J 7/00

C 0 9 J 7/00

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平9-69371

(22) 出願日

平成9年(1997)3月24日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 高浜 啓造

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72) 発明者 奥川 良隆

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

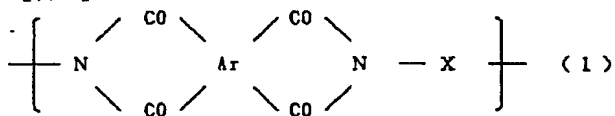
(54) 【発明の名称】 フィルム接着剤とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性樹脂に短時間で接着可能な耐熱性フィルム接着剤を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)の繰り返し単位からなるポリイミド樹脂を主たる構成成分とするフィルム接着剤。

【化1】



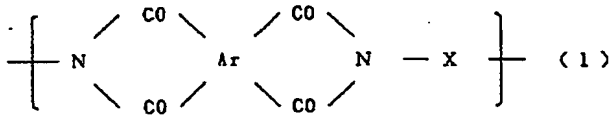
(式中Arは1種以上の4価の有機基、式中Xはその5~100%が少なくとも1つのシクロヘキサン環を有する1種以上の2価の有機基、残りが1種以上の他の2価の基)

FP05-0041-
00W0-XX
05.5.31
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)の繰返し単位からなるポリイミド樹脂を主たる成分とする、耐熱性樹脂に1秒以下の時間で熱圧着可能なフィルム接着剤。

## 【化1】



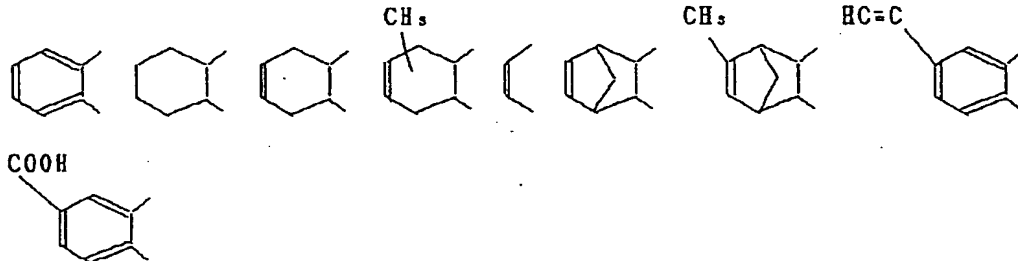
(式中Arは1種以上の4価の有機基、式中Xはその5～100%が少なくとも1つのシクロヘキサン環を有する1種以上の2価の有機基、残りが1種以上の他の2価の基)

【請求項2】 前記耐熱性樹脂がポリイミド樹脂である請求項1記載のフィルム接着剤。

【請求項3】 フィルム接着剤中の残存溶媒量が0.2wt%以下である請求項1又は2記載のフィルム接着剤。

【請求項4】 一般式(2)で表される1種以上のジアミンaモルと1種以上の他のジアミンbモルと一般式(3)で表されるアミンcモルをアミン成分、一般式(4)で表される1種以上のテトラカルボン酸二無水物dモルを酸成分とし、 $0.05 \leq a / (a + b + 0.5c) \leq 1.0$ かつ $0 \leq 0.5c / (a + b + 0.5c) \leq 0.1$ かつ $0.95 \leq d / (a + b + 0.5c) \leq 1.05$ のモル比で両成分を反応させたポリアミド酸を脱水閉環せしめたポリイミド樹脂を主たる成分とする請求項1～3のいずれか1項に記載のフィルム接着剤。

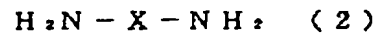
## 【化2】



からなる群から選択された1種類の基)

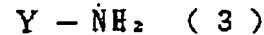
【請求項6】 一般式(2)で表される1種以上のジアミンaモルと1種以上の他のジアミンbモルと一般式(3)で表されるアミンcモルをアミン成分、一般式(4)で表される1種以上のテトラカルボン酸二無水物dモルを酸成分とし、 $0.05 \leq a / (a + b + 0.5c) \leq 0.4$ かつ $0 \leq 0.5c / (a + b + 0.5c) \leq 0.1$ かつ $0.95 \leq d / (a + b + 0.5c) \leq 1.05$ のモル比で両成分を反応させたポリアミド酸を有機溶媒中で加熱脱水してイミド閉環せしめた有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂を主たる成分とする請求項1～4のいずれか1項に記載のフィルム接着剤。

【請求項7】 一般式(2)で表される1種以上のジア



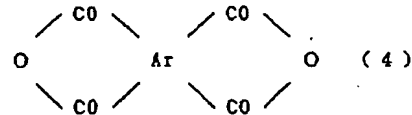
(式中Xはその5～100%が少なくとも1つのシクロヘキサン環を有する1種以上の2価の有機基)

## 【化3】



(式中Yは1価の有機基)

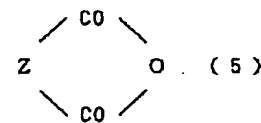
## 【化4】



(式中Arは4価の有機基)

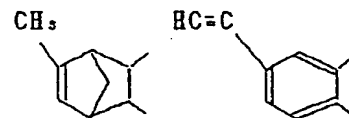
【請求項5】 一般式(2)で表される1種以上のジアミンaモルと1種以上の他のジアミンbモルをアミン成分、一般式(4)で表される1種以上のテトラカルボン酸二無水物dモルと一般式(5)で表される酸無水物eモルを酸成分とし、 $0.05 \leq a / (a + b) \leq 1.0$ かつ $0 \leq 0.5e / (d + 0.5e) \leq 0.1$ かつ $0.95 \leq (d + 0.5e) / (a + b) \leq 1.05$ のモル比で両成分を反応させたポリアミド酸を脱水閉環せしめたポリイミド樹脂を主たる成分とする請求項1～3のいずれか1項に記載のフィルム接着剤。

## 【化5】



(式中Zは

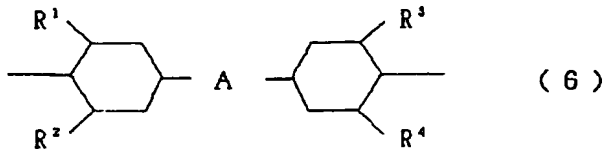
## 【化6】



ミンaモルと1種以上の他のジアミンbモルをアミン成分、一般式(4)で表される1種以上のテトラカルボン酸二無水物dモルと一般式(5)で表される酸無水物eモルを酸成分とし、 $0.05 \leq a / (a + b) \leq 0.4$ かつ $0 \leq 0.5e / (d + 0.5e) \leq 0.1$ かつ $0.95 \leq (d + 0.5e) / (a + b) \leq 1.05$ のモル比で両成分を反応させたポリアミド酸を有機溶媒中で加熱脱水してイミド閉環せしめた有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂を主たる成分とする請求項1、2、3、又は5記載のフィルム接着剤。

【請求項8】 一般式(1)および一般式(2)のXが下記一般式(6)である請求項1～7のいずれか1項に記載のフィルム接着剤。

【化7】



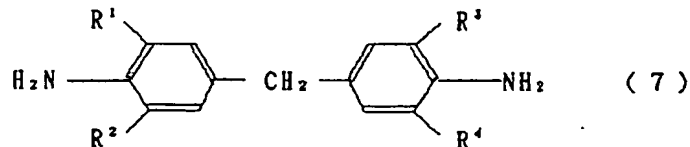
(式中Aは酸素原子、メチレン基もしくは存在しない、  
R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は水素原子もしくは炭素数2以下のアルキル

基)

【請求項9】 一般式(2)が4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンである請求項1~8のいずれか1項に記載のフィルム接着剤。

【請求項10】 全アミン成分の5~95モル%が一般式(7)で表される1種以上のジアミンである請求項1~9のいずれか1項に記載のフィルム接着剤。

【化8】

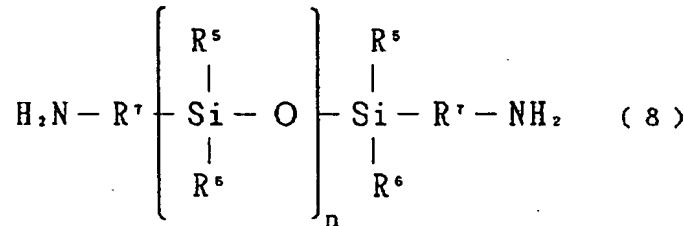


(式中R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は水素原子あるいは1価の有機基で、かつR<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>の少なくとも1つが水素原子でない基)

【請求項11】 一般式(7)のR<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>のうち少なくとも2つが炭素数2以下のアルキル基である請求項1~10のいずれか1項に記載のフィルム接着剤。

【請求項12】 全アミン成分の2~95モル%が一般式(8)で表される1種以上のジアミンである請求項1~11のいずれか1項に記載のフィルム接着剤。

【化9】



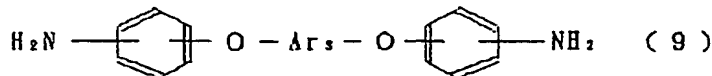
(R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>は1価の炭化水素基、R<sup>7</sup>は2価の炭化水素基、nは1~20の整数)

【請求項13】 一般式(8)で表されるジアミンが1, 3-ビス(アミノプロピル)テトラメチルシロキサ 30  
ンである請求項1~12のいずれか1項に記載のフィルム

ム接着剤。

【請求項14】 全アミン成分の5~95モル%が一般式(9)で表される1種以上のジアミンである請求項1~13のいずれか1項に記載のフィルム接着剤。

【化10】



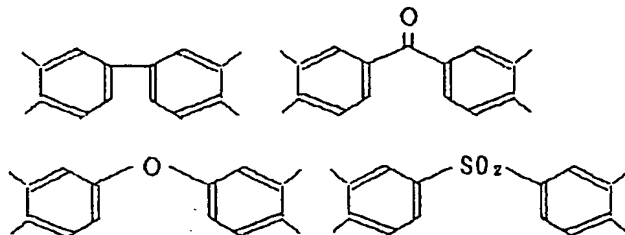
(Arは2価の有機基)

【請求項15】 一般式(9)で表されるジアミンが2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパンおよび/または1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンである請求項1~14のいずれか 40

1項に記載のフィルム接着剤。

【請求項16】 一般式(6)で表されるテトラカルボン酸二無水物のArが

【化11】



の中から選択された1種以上の基である請求項1~15のいずれか1項に記載のフィルム接着剤。

片面または両面に流延成形、加熱乾燥する請求項1~16のいずれか1項に記載のフィルム接着剤の製造方法。

【請求項17】 ポリアミド酸有機溶媒溶液を支持体の 50

【請求項18】 ポリアミド酸有機溶媒溶液を支持体の

片面または両面に流延成形、加熱乾燥してフィルム中の残存溶媒量を0.2wt%以下、イミド化率を95%以上にせしめる請求項1～16のいずれか1項に記載のフィルム接着剤の製造方法。

【請求項19】 ポリアミド酸有機溶媒溶液を支持体の片面に流延成形、加熱乾燥した後支持体から剥離する請求項1～16のいずれか1項に記載のフィルム接着剤の製造方法。

【請求項20】 ポリアミド酸有機溶媒溶液を支持体の片面に流延成形、加熱乾燥してフィルム中の残存溶媒量を0.2wt%以下、イミド化率を95%以上にせしめた後支持体から剥離する請求項1～16のいずれか1項に記載のフィルム接着剤の製造方法。

【請求項21】 ポリアミド酸を有機溶媒中で加熱脱水してイミド閉環を完了させたポリイミド樹脂の有機溶剤溶液を支持体の片面あるいは両面に流延成形、加熱乾燥する請求項1～16のいずれか1項に記載のフィルム接着剤の製造方法。

【請求項22】 ポリアミド酸を有機溶媒中で加熱脱水してイミド閉環を完了させたポリイミド樹脂の有機溶剤溶液を支持体の片面あるいは両面に流延成形、加熱乾燥して残存溶媒量を0.2wt%以下にせしめた請求項1～16のいずれか1項に記載のフィルム接着剤の製造方法。

【請求項23】 ポリアミド酸を有機溶媒中で加熱脱水してイミド閉環を完了させたポリイミド樹脂の有機溶剤溶液を支持体の片面に流延成形、加熱乾燥した後支持体から剥離する請求項1～16のいずれか1項に記載のフィルム接着剤の製造方法。

【請求項24】 ポリアミド酸を有機溶媒中で加熱脱水してイミド閉環を完了させたポリイミド樹脂の有機溶剤溶液を支持体の片面に流延成形、加熱乾燥して残存溶媒量を0.2wt%以下にせしめた後支持体から剥離する請求項1～16のいずれか1項に記載のフィルム接着剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリイミド等の耐熱性樹脂に短時間で熱圧着可能な耐熱性に優れたフィルム接着剤とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、耐熱性の熱圧着可能なフィルム状接着剤としてはポリアミド系、ポリアミドイミド系等の熱可塑性の耐熱性樹脂を用いたものや、エポキシ系、フェノール系、アクリル系等の熱硬化性の耐熱性樹脂を用いたものが知られている。しかしポリアミド系、ポリアミドイミド系樹脂はアミド基の親水性のために吸水率が大きくなるという欠点を有し信頼性を必要とするエレクトロニクス用途に用いるには限界があった。また熱硬化性のものでは比較的低温で熱圧着が可能であるが耐熱性

を得るためには硬化時間を長くもうける必要があり量産性が劣る、イオン性不純物が多い、加熱硬化時に多量の揮発分が発生するなどの欠点があった。

【0003】 これらの問題点を解決するものとして熱可塑性ポリイミド樹脂を用いた耐熱性接着剤が開発されている。この接着剤は主に金属、セラミック等の無機素材には優れた接着性、接着作業性を示すがポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、エポキシ、フェノール等の耐熱性樹脂に対する接着性は必ずしも充分とはいえずなかった。例えば被着材の表面処理が必要であったり、接着フィルム中の残留溶媒を残しておかないと接着しない為接着時に溶剤乾燥の時間がかかる、前駆体であるアミド酸あるいは十分にイミド化されていない状態でないと接着力が弱くこの状態で接着しようとするると発泡やイミド化の為の時間がかかる等接着性と接着作業性の両立という面で必ずしも有利とは言えなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記の耐熱性樹脂に短時間で熱圧着可能な耐熱性に優れたフィルム接着剤を得べく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を持つポリイミド樹脂化合物を用いる事で上記課題を解決することができることを見出し、本発明に到達したものである。

【0005】

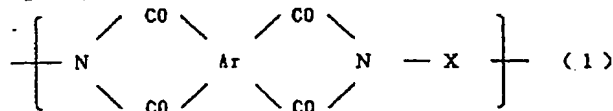
【課題を解決するための手段】 本発明は、特定構造のポリイミド樹脂を接着剤の主成分とするフィルム接着剤およびその製造方法に関する。

【0006】 本発明のフィルム接着剤は下記一般式

(1) の繰返し単位からなるポリイミド樹脂を主たる成分とする、耐熱性樹脂に1秒以下の時間で熱圧着可能なフィルム接着剤である。

【0007】

【化1】



(式中Arは1種以上の4価の有機基、式中Xはその5～100%が少なくとも1つのシクロヘキサン環を有する1種以上の2価の有機基、残りが1種以上の他の2価の基)

【0008】 主成分であるポリイミド樹脂(1)は一般式(2)で表される1種以上のジアミンaモルと1種以上の他のジアミンbモルと一般式(3)で表されるアミンcモルをアミン成分、一般式(4)で表される1種以上のテトラカルボン酸二無水物dモルを酸成分とし、 $0.05 \leq a / (a + b + 0.5c) \leq 1.0$  かつ  $0 \leq 0.5c / (a + b + 0.5c) \leq 0.1$  かつ  $0.95 \leq d / (a + b + 0.5c) \leq 1.05$  のモル比で両成分を反応させたポリアミド酸を脱水閉環せしめたポリイミド

樹脂あるいは一般式(2)で表される1種以上のジアミンaモルと1種以上の他のジアミンbモルをアミン成分、一般式(4)で表される1種以上のテトラカルボン酸二無水物dモルと一般式(5)で表される酸無水物eモルを酸成分とし、 $0.05 \leq a/(a+b) \leq 1.0$ かつ $0 \leq 0.5e/(d+0.5e) \leq 0.1$ かつ $0.95 \leq (d+0.5e)/(a+b) \leq 1.05$ のモル比で両成分を反応させたポリアミド酸を脱水閉環せしめたポリイミド樹脂である。

【0009】

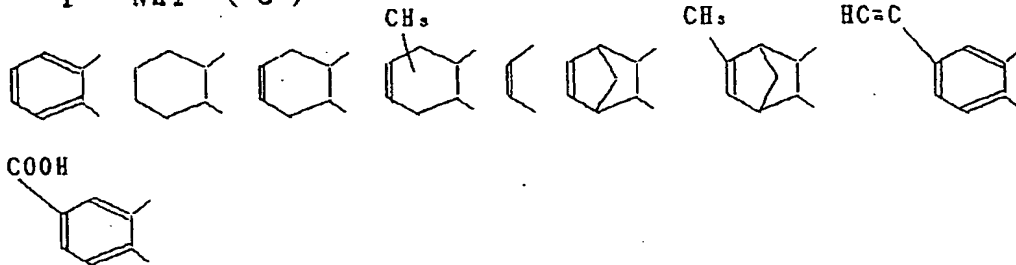
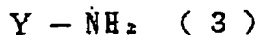
【化2】



(式中Xはその5~100%が少なくとも1つのシクロヘキサン環を有する1種以上の2価の有機基)

【0010】

【化3】



からなる群から選択された1種類の基)

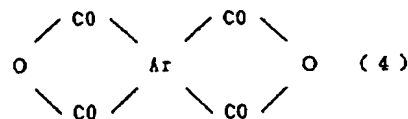
【0014】

【発明の実施の形態】本発明で使用する式(2)で表されるジアミンは、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジシクロヘキシル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジシクロヘキシル、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルエーテル等であり得られたポリイミド樹脂の耐熱性樹脂への接着性に寄与する。この構造のジアミンを用いることで高耐熱性で、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、エポキシ、フェノール等の耐熱性樹脂への接着性の優れたフィルム接着剤を製造することが可能になる。高耐熱である為、熱圧着時の接着剤の熱分解による接着不良や被着剤の汚染を抑えられ、より高温での接着が可能である。この事が本発明の課題である短時間での熱圧着を可能にし接着性と

(式中Yは1価の有機基)

【0011】

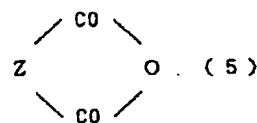
【化4】



(式中Arは4価の有機基)

【0012】

10 【化5】



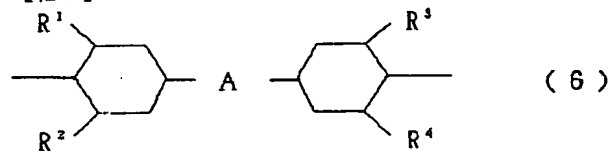
【0013】(式中Zは

【化6】)

接着作業性を両立させることができる。その量比がポリイミド樹脂(1)に用いる全アミン成分の5モル%以上になると耐熱性樹脂との接着性が向上する。ただし溶液中でイミド閉環を完結させる場合には溶液の保存性の点から全アミン成分の5~40モル%であることが好ましい。特に式(1)および式(2)のXが一般式(6)である場合は接着性に優れ好ましい、その中でも4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンを用いた場合には接着性、耐熱性両面で優れより好ましい。

【0015】

【化7】



(式中Aは酸素原子、メチレン基もしくは存在しない、R1~R4は水素原子もしくは炭素数2以下のアルキル基)

【0016】本発明で用いる他のジアミン成分としては、4, 4'-メチレンジーオートルイジン、4, 4'-メチレンジー2, 6-キシリジン、4, 4'-メチレンジー2, 6-ジエチルアニリン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、2, 2'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フ

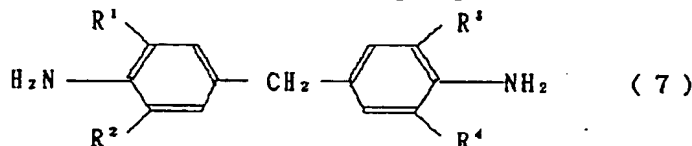
フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-アミノフェノキシ) ヘキサフルオロプロパン、ビス-4- (4-アミノフェノキシ) フェニルスルフォン、ビス-4- (3-アミノフェノキシ) フェニルスルフォン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4'- (p-フェニレンジイソプロピリデン) ジアニリン、3, 4-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4-ジアミノジフェニルスルフォン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノトルエン、4, 6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2, 4, 6-トリメチル-m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルシロキサン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス (3-アミノプロピル) ポリジメチルシロキサン、1, 3-ビス (4-アミノフェニル) テトラメチルシロキサン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス (4-アミノフェニル) ポリジメチルシロキサン、1, 3-ビス

ス (3-アミノフェニル) テトラメチルシロキサン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス (3-アミノフェニル) ポリジメチルシロキサン、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラフェニルシロキサン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス (3-アミノプロピル) ポリジフェニルシロキサン等が挙げられこれらを単独あるいは2種以上混合して用いられる。

【0017】特に式 (7) で表されるジアミンは、4, 4'-メチレンジーオートルイジン、4, 4'-メチレンジー-2, 6-キシリジン、4, 4'-メチレンジー-2, 6-ジエチルアニリン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン等であって得られたポリアミド酸およびポリイミド樹脂の有機溶剤への溶解性および耐熱性に寄与する。またこの構造のジアミンを用いることによって250℃以上のT<sub>g</sub>を持つ有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂を容易に合成することが可能であり特に高温での弾性率が要求される用途に適している。その量比は溶解性、耐熱性の面から全アミン成分の5~95モル%の範囲内で用いることができる。またR<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>が全て水素原子である4, 4'-ジアミノジフェニルメタンを用いた場合は有機溶剤への溶解性が悪く好ましくない。特にR<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>のうち2つ以上が炭素数1か2のアルキル基であるものを用いた場合には有機溶剤への溶解性の点でより好ましい。

【0018】

【化8】



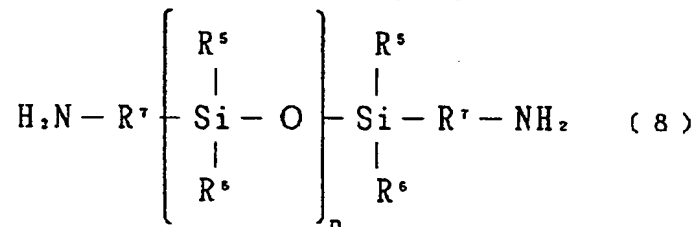
(式中R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は水素原子あるいは1価の有機基で、かつR<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>の少なくとも1つが水素原子でない基)

【0019】また式 (8) で表されるジアミンは1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルシロキサンや $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス (3-アミノプロピル) ポリジメチルシロキサン等であり得られたポリアミド酸およびポリイミド樹脂の有機溶剤への溶解性および熱可塑性に寄与する。またこの構造のジアミンを用いることによってガラス転移温度を低くすることが可能で特に低温接着が必要

な用途に適している。その量比は溶解性、熱可塑性の点から全アミン成分の2~95モル%の範囲内で用いる事ができるが耐熱性の点から考えると2~50モル%の範囲内であることがより好ましい。特に1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルシロキサンを用いた場合には耐熱性を落とさずに溶解性、熱可塑性が向上し好ましい。

【0020】

【化9】



(R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>は1価の炭化水素基、R<sup>7</sup>は2価の炭化水素基、nは1~20の整数)

【0021】また式 (9) で表されるジアミンは2, 2

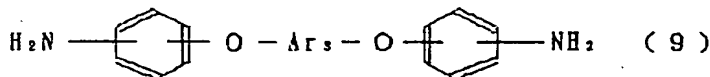
-ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-

アミノフェノキシ)ヘキサフルオロプロパン、ビス-4-(4-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、ビス-4-(3-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル等であり得られたポリアミド酸およびポリイミド樹脂の溶解性、耐熱性に

寄与する。その量比は溶解性、耐熱性の点から全アミン成分の5~95モル%以上で用いることができる。特に2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパンを用いるとガラス転移温度を高く維持したまま溶解性を向上させることが可能である。また1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンを用いると接着性を向上させる事が可能である。

【0022】

【化10】



(Ar<sub>3</sub>は2価の有機基)

【0023】本発明で用いる酸二無水物は3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、無水ピロメリット酸、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)フタル酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、等が挙げられこれらを単独あるいは2種以上混合して用いられる。また耐熱性および有機溶剤への溶解性の点から3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物からなる群の中から選択された1種または2種以上の酸二無水物を用いることが好ましい。また特に耐熱性が要求される用途については無水ピロメリット酸を用いることが好ましい。

【0024】接着剤として当該ポリイミドを使用する場合、分子末端をエンドキャップし分子量をコントロールする事により、被着剤との接着に適した熔融粘度を得ることができ、塗れ性を向上させ、接着力を高めることができる。エンドキャップ剤である酸無水物あるいはアミンの官能基数が全アミン成分あるいは全酸成分の官能基数の10%以下であることが好ましい。この範囲より多いと分子量が著しく低下し、耐熱性、成膜性に問題を生じる。さらに低温接着性、耐熱性、機械強度の点からエンドキャップ剤の官能基数が全酸性分あるいは全アミン成分の官能基数の0.5~5%の範囲にあることがより好ましい。また得られる樹脂の耐熱性の点からエンドキャップ剤はアミン、酸無水物のどちらか一方のみを用い

る必要がある。

【0025】エンドキャップ剤としては一般式(3)で表されるアミンおよび一般式(5)で表される酸無水物が挙げられる。酸無水物としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸など、アミンとしては、p-メチルアニリン、p-メトキシアニリン、p-フェノキシアニリン、アリルアミン、メトキシプロピルアミン、エトキシプロピルアミン、p-アミノ安息香酸などが用いられる。

【0026】重合反応における酸性分とアミン成分の当量比は、得られるポリアミド酸の分子量を決定する重要な因子である。ポリマの分子量と物性、特に数平均分子量と機械的性質の間に相関があることはよく知られている。数平均分子量が大きいほど機械的性質が優れている。従って、実用的に優れた強度を得るためにはある程度高分子量で有ることが必要である。本発明では酸性分とアミン成分の当量比rが0.95≤r≤1.05のモル比であることが好ましい。また0.97≤r≤1.03の範囲であることは機械的強度および耐熱性の両面からより好ましい。

【0027】テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、非プロトン性極性溶媒中で公知の方法で行われる。非プロトン性極性溶媒は、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、テトラヒドロフラン(THF)、ジグリム、シクロヘキサノン、ガンマーブチロラクトン(GBL)、1,4-ジオキサン(1,4-DO)などである。非プロトン性極性溶媒は、一種のみ用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。この時、上記非プロトン性極性溶媒と相溶性がある非極性溶媒を混合して使用してもよい。トルエン、キシレン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素が良く使用される。混合溶媒における非極性溶媒の割合は、30重量%以下であることが好ましい。これは非極性溶媒が30重量%以上では溶媒の溶解力が低下しポリアミド酸が析出する恐れがあるためであ



る。テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、良く乾燥したジアミン成分を脱水精製した前述反応溶媒に溶解し、これに閉環率98%、より好ましくは99%以上の良く乾燥したテトラカルボン酸二無水物を添加して反応を進める。

【0028】このようにして得たポリアミック酸溶液は、続いて有機溶剤中で加熱脱水環化してイミド化しポリイミドにする事も可能である。ただしこの場合得られたポリイミド溶液の保存性の面から一般式(2)で表されるジアミン成分が全アミン成分の5~40モル%である必要がある。イミド化反応によって生じた水は閉環反応を妨害するため、水と相溶しない有機溶剤を系中に加えて共沸させてディーン・スターク(Dean-Stark)管などの装置を使用して系外に排出する。水と相溶しない有機溶剤としてはジクロロベンゼンが知られているが、エレクトロニクス用としては塩素成分が混入する恐れがあるので、好ましくは前記芳香族炭化水素を使用する。また、イミド化反応の触媒として無水酢酸、 $\beta$ -ピコリン、ピリジンなどの化合物を使用することは妨げない。

【0029】本発明において、最終的なイミド閉環は程度が高いほど良く、イミド化率が低いと使用時の熱でイミド化が起こり水が発生して好ましくないため、95%以上、より好ましくは98%以上のイミド化率が達成されていることが望ましい。

【0030】本発明では得られたポリアミド酸およびポリイミド溶液はそのまま用いることができる。またこの溶液を貧溶媒中に投入してポリアミド酸およびポリイミド樹脂を再沈殿析出させて未反応モノマーを除去精製し、乾燥させたものを再び有機溶剤に溶解し用いることも可能である。特に揮発分や不純物、異物などを嫌う用途においてはこのようにして製造したポリイミド溶液を濾過して用いることが好ましい。このとき使用する溶剤は加工作業性を考え、沸点の低い溶剤を用いることが好ましい。

【0031】樹脂溶液には表面平滑性を出すための平滑剤、レベリング剤、脱泡剤などの各種添加剤を必要に応じて添加することができる。また、溶剤の蒸発速度を調節するために均一に溶解する範囲で芳香族炭化水素系溶剤を使用することもできる。

【0032】本発明において樹脂溶液をフィルム接着剤とするには、樹脂溶液を流延あるいは塗布して得られ、例えば耐熱性フィルム基材を支持体として用い、その片面または両面に同様にフィルム層を形成させ、支持体と共にフィルム接着剤としたり、ロールや金属シート、ポリエステルシートなどの離型シートの上にフローコーター、ロールコーターなどによりフィルムを形成させ、加熱乾燥後、剥離して単層のフィルム接着剤とするなどの方法で得ることができる。特に本発明の課題である短時間での熱圧着を考えた場合、より高温のプロセスが必要となる為、接着時の発泡などの問題点を回避するために

溶媒の残留量は接着剤の0.2wt%であることが好ましい。本発明において使用する耐熱性フィルム基材は、ポリイミド樹脂フィルムが熱膨張係数が小さく温度変化に対する寸法安定性に優れていること、可撓性に富み取り扱い易いこと、本発明の樹脂との密着性が優れている点で好ましい。特にガラス転移温度350℃以上のポリイミド樹脂は、塗布ワニスを乾燥する工程での作業性、安定性の点で優れている。

【0033】また単層のフィルム接着剤製造に用いるベースフィルムには離型剤および基材の耐熱性が乾燥温度以上であることが要求される。基材は、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、アルミ箔、又はステンレスフィルムが好ましい。離型剤は炭化水素系のもものでは耐熱が不十分でありシリコン、シリコン変成エポキシ、フッ素樹脂などの耐熱樹脂が好ましい。特に高沸点の溶媒を用いる場合やガラス転移温度の高いポリイミド樹脂のフィルム化においては250℃以上の乾燥温度が必要になる場合がある。このような場合には基材には耐熱性、コストの面からアルミ箔を用いることが好ましい。このとき離型剤は耐熱性、剥離性の面からはポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などのフッ素樹脂が好ましく、アルミ箔と離型剤の密着性の面からはシリコン変成エポキシが好ましい。樹脂ワニスの塗布・乾燥は、フローコーター、ロールコーターなどの塗布設備と熱風乾燥炉を組み合わせた装置などを用いることができる。樹脂ワニスを支持体に塗工後、熱風乾燥炉に導きワニスの溶剤を揮散させるに十分な温度と風量で乾燥する。本発明のフィルム接着剤の使用方法は特に限定されるものではないが、所定の形状に切断して加熱したヒートブロックで熱圧着して接着するなど、接着テープとして使用することができる。

【0034】本発明のフィルム接着剤は、特定構造のほぼ完全にイミド化されたポリイミド樹脂を主たる構成成分とするフィルム接着剤である。分子中にシクロヘキサン環構造を導入することによりポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、エポキシ、フェノール等の耐熱性樹脂への優れた接着性を発現する事ができる。また本発明のフィルム接着剤は熱可塑性であるために1秒以内の短時間での熱圧着が可能であり化学反応を伴う熱硬化性接着剤に比べると大幅に接着作業性に優れたものである。

【0035】またフィルム状に加工するによって接着作業性、接着部の寸法精度を優れたものにすることができる。

【0036】

【実施例】以下実施例および比較例により本発明を詳細に説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。なお実施例および比較例における略号は以下の通り

10

20

30

40

50

である。

PAA: ポリアミド酸

PI: ポリイミド

HMPDA: 1, 3-ジアミノシクロヘキサン

HM: 4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン

HTB: 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルシクロヘキシル

MDT: 4, 4'-メチレンジーオ-トルイジン

MDX: 4, 4'-メチレンジー2, 6-キシリジン

APDS: 1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラ 10  
メチルシロキサン

APPS:  $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジ  
メチルシロキサン(平均分子量837)

BAPP: 2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキ  
シ)フェニル)プロパン

APB: 1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼ  
ン

25DPX: 2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミ  
ン

PPA: p-フェノキシアニリン

PABA: p-アミノ安息香酸

BPDA: 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカル  
ボン酸二無水物

BTDA: 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラ  
カルボン酸二無水物

ODPA: 4, 4'-オキシジフタル酸二無水物

DSDA: 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボ  
ン酸二無水物

PMDA: 無水ピロメリット酸

PA: 無水フタル酸

TMA: 無水トリメリット酸

NA: 無水ナジック酸

NMP: N-メチル-2-ピロリドン

DMAc: N, N-ジメチルアセトアミド

GBL: ガンマーブチロラクトン

【0037】(ポリアミド酸樹脂PAA-1の合成) 乾  
燥窒素ガス導入管、冷却器、温度計、攪拌機を備えた四  
口フラスコに脱水精製したDMAc 400gを入れ、窒  
素ガスを流しながら10分間激しくかき混ぜる。次にア  
ミン成分であるHM 41.266g(0.200モル)  
を投入し、系を60℃に加熱し均一になるまでかき混ぜ  
る。均一に溶解後、系を氷水浴で5℃に冷却し、酸成分  
であるBPDA 60.021g(0.204モル)を粉  
末状のまま10分間かけて添加した。その後フラスコを  
5℃に保ち5時間攪拌を続けポリアミド酸溶液を得た。

20 【0038】(ポリアミド酸樹脂PAA-2~15の合  
成) 第1表のアミン成分と酸成分の配合で前記のPAA  
-1の合成と同様の方法でPAA-2~15の合成を行  
った。固形分の濃度は20wt%になるよう調整した。

【0039】

【表1】

第1表-1

樹脂番号		PAA-1		PAA-2		PAA-3		PAA-4		PAA-5		PAA-6		PAA-7		PAA-8	
原料と モル比	アミン 成分	HM	100	HTB	50	HMPDA	50	HM	80	HMPDA	70	HMPDA	50	HTB	60	HM	40
				MDT	49	MDX	50	APPS	20	APDS	30	BAPS	30	APB	20	MDX	30
				PPA	1							APPS	20	APDS	20	APDS	20
	酸成分															BAPP	10
		BPDA	100	DSDA	100	BPDA	70	ODPA	100	DSDA	98	BTDA	97	BPDA	70	BPDA	90
							BTDA	29		NA	2	PA	3	BTDA	29	BTDA	10
当量比(酸/アミン)		1.02		0.98		0.99		0.96		1.00		1.01		0.98		0.97	
溶媒		DMAc		GBL		NMP		DMAc		GBL		DMAc		NMP		NMP	

第1表-2

樹脂番号	PAA-9	PAA-10	PAA-11	PAA-12	PAA-13	PAA-14	PAA-15
原料と モル比	アミン 成分	HM	20	HTB	20	HMPDA	30
		BAPP	60	BAPP	40	MDT	50
		APDS	17	APB	39	APB	20
		PABA	3	PABA	1		
	酸成分	BPDA	70	ODPA	80	DSDA	90
		BTDA	30	BTDA	20	BTDA	9
						NA	1
						PMDA	10
当量比(酸/アミン)		1.01	1.00	1.02	0.97	0.99	1.00
溶媒		NMP	NMP	NMP	GBL	NMP	NMP

【0040】(ポリアミド酸樹脂PAA-101~10  
7の合成) 第2表のアミン成分と酸成分の配合で前記の  
PAA-1の合成と同様の方法でPAA-101~10  
7の合成を行った。固形分の濃度は20wt%になるよ

う調整した。

【0041】

【表2】

第2表

樹脂番号	PAA-101	PAA-102	PAA-103	PAA-104	PAA-105	PAA-106	PAA-107
原料と モル比	アミン 成分	MDX 100	BAPP 50	MDX 80	BAPP 60	BAPP 80	HM 3
			MDT 49	APDS 20	APB 20	APDS 17	APDS 17
			PPA 1		APDS 20	PABA 3	BAPP 40
						APB 40	PPA 2
	酸成分	BPDA 100	DSDA 100	ODPA 100	BPDA 70	BPDA 70	BPDA 70
					BTDA 29	BTDA 30	BTDA 29
					TMA 1		PA 1
							PMDA 10
当量比(酸/アミン)	1.02	0.98	0.96	0.98	1.01	0.99	0.97
溶媒	DMAc	GBL	DMAc	NMP	NMP	NMP	GBL

【0042】(ポリイミド樹脂PI-1の合成) 乾燥窒素ガス導入管、冷却器、温度計、攪拌機を備えた四口フラスコに脱水精製したDMAc 326gを入れ、窒素ガスを流しながら10分間激しくかき混ぜる。次にアミン成分であるHMPDA 6.84g (0.060モル)とMDX 35.612g (0.14モル)を投入し、系を60℃に加熱し均一になるまでかき混ぜる。均一に溶解後、系を氷水浴で5℃に冷却し、酸成分であるODPA 59.563g (0.192モル)を粉末状のまま10分間かけて添加し、その後5時間攪拌を続けポリイミド酸溶液を得た。この間フラスコは5℃に保った。

【0043】その後、窒素ガス導入管と冷却器を外し、トルエンを満たしたディーン・スターク管をフラスコに装着し、系にトルエン82gを添加した。氷水浴から油浴に替えて系を加熱し発生する水を系外に除いた。4時間加熱したところ、系からの水の発生は認められなくなった。冷却後この反応溶液を大量のメタノール中に投入

しポリイミド樹脂を析出させた。固形分を濾過後、80℃で12時間減圧乾燥して固形樹脂を得た。KBr錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定したところ、環状イミド結合に由来する5.60μmの吸収を認めたが、アミド結合に由来する6.06μmの吸収を認めることができず、この樹脂はほぼ100%イミド化していることが確認できた。

【0044】このようにして得たポリイミド樹脂をDMAcに溶解し、固形分20wt%のポリイミド樹脂ワニスを調整した。

【0045】(ポリイミド樹脂PI-2~11の合成) 第3表のアミン成分と酸成分の配合で前記のPI-1の合成と同様の方法でPI-2~11の合成を行った。PI-1の濃度は全て20wt%になるよう第3表の溶媒にて調整した。

【0046】

【表3】

第3表-1

樹脂番号	PI-1	PI-2	PI-3	PI-4	PI-5	PI-6
原料と モル比	アミン 成分	HMPDA 30	HTB 40	HM 40	HM 20	HTB 20
		MDX 70	APDS 40	MDX 30	BAPP 60	BAPP 40
			BAPP 20	APDS 20	APDS 17	APB 39
				BAPP 10	PABA 3	PABA 1
	酸成分	ODPA 100	DSDA 98	BPDA 90	BPDA 70	ODPA 80
			PA 2	BTDA 10	BTDA 30	BTDA 20
						NA 1
当量比(酸/アミン)	0.96	0.98	0.97	1.01	1.00	1.02
溶媒	DMAc	GBL	NMP	NMP	NMP	DMAc

第3表-2

樹脂番号	PI-7	PI-8	PI-9	PI-10	PI-11
原料と モル比	アミン 成分	HTB 20	HM 25	HM 20	HMPDA 40
		25DPX 18	MDI 40	APDS 20	BAPS 40
		BAPP 60	APDS 20	BAPP 40	25DPX 20
		PPA 2	BAPP 15	25DPX 20	
	酸成分	BPDA 70	BPDA 90	ODPA 100	DSDA 50
		ODPA 20	BTDA 9		ODPA 49
		PMDA 10	TMA 1		PA 1
当量比(酸/アミン)	0.97	0.99	1.00	1.00	0.99
溶媒	GBL	NMP	DMAc	NMP	NMP

【0047】(ポリイミド樹脂PI-101~110の合成) 第4表のアミン成分と酸成分の配合で前記のPI-1の合成と同様の方法でPI-101~110の合成を試みた。PIの濃度は全て20wt%になるよう第4

表の溶媒にて調整した。

【0048】

【表4】

第4表

樹脂番号		PI-101		PI-102		PI-103		PI-104		PI-105		PI-106		PI-107		PI-108		PI-109		PI-110	
原料と モル比	アミン 成分	MDX	100	BAPP	50	MDX	80	BAPP	60	BAPP	80	EM	3	HTB	4	EM	100	HTB	50	HMPDA	50
				MDT	49	APPS	20	APB	20	APDS	17	APDS	17	25DPX	14			MDT	49	MDX	50
				PPA	1			APDS	20	PABA	3	BAPP	40	BAPP	80			PPA	1		
	酸成分										APB	40	PPA	2							
		BPDA	100	DSDA	100	ODPA	100	BPDA	70	BPDA	70	BPDA	70	BPDA	70	BPDA	100	DSDA	100	BPDA	70
								BTDA	29	BTDA	30	BTDA	29	ODPA	20					BTDA	29
							TMA	1			PA	1	PMDA	10					PA	1	
当量比(酸/アミン)		1.02		0.98		0.96		0.98		1.01		0.99		0.97		1.02		0.98		0.99	
溶媒		DMAc		GBL		DMAc		NMP		NMP		NMP		GBL		DMAc		GBL		NMP	

【0049】（実施例1）PAA-1の溶液をリバースロールコーターでPTFE処理アルミ箔（商品名フッ素処理アルミ50F1C、厚さ50 $\mu$ m、サンアルミニウム工業（株）社製）に塗布し、250℃で30分乾燥後二軸延伸ポリエステルフィルムから剥離し、30 $\mu$ mの厚みの支持体なしの均一透明な単層フィルム接着剤を得た。剥離は容易で特に支障はなかった。

【0050】このフィルムの残留溶媒量をページアンドトラップGC-MSにて測定したところ溶媒であるDMAcの残留量は0.05%であった。またこのフィルムのFT-IRスペクトルを測定し、環状イミド結合に由来する5.60 $\mu$ mの吸光度とイミド化前のアミド結合に由来する6.06 $\mu$ mの吸光度からイミド化率を求めたところ100%イミド化していることが確認できた。

【0051】またこのフィルムを各種耐熱性樹脂に熱圧

第5表-1

樹脂番号	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
乾燥条件	PAA-1	PAA-1	PAA-1	PAA-2	PAA-2	PAA-2	PAA-3	PAA-4	PAA-4	PAA-5
温度(℃)	250	250	230	250	250	230	250	250	220	250
	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ベースフィルム	無し	ユビレックス	ユビレックス	無し	ユビレックス	無し	無し	ユビレックス	ユビレックス	無し
残留溶媒(%)	0.12	0.06	0.4	0.18	0.1	0.6	0.02	0.03	0.8	0.01
イミド化率(%)	100	100	98	100	100	97	100	100	90	100
接着性	接着条件	温度(℃)	320	320	320	320	320	320	320	320
		時間(秒)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		ビ-ル強度	1.5	1.5	1.2	1.3	1.2	0.9	1.3	2
		(kgf/cm)	1.8	1.8	1.4	1.5	1.3	1	1.6	2.3
	対CFC		2	1.9	1.6	1.7	1.6	1.2	1.6	2.5
外観	対PR		2.2	2.1	1.7	1.8	1.8	1.4	1.7	2.8
	対エポコート		問題なし	問題なし	少し発泡有り	問題なし	問題なし	発泡有り	問題なし	発泡有り
	問題なし		問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし

【0053】（実施例2）PAA-1の溶液をリバースロールコーターでポリイミドフィルム（商品名ユビレックスSGA、厚さ50 $\mu$ m、宇部興産（株）社製）に塗布し、250℃で30分乾燥して接着剤層の厚みが30 $\mu$ mのフィルム接着剤を得た。このフィルムを実施例1と同様の方法で評価した結果を第5表に示す。

着しその接着力として180度ピール強度を測定した結果を第5表に示した。被着剤としてはポリイミドフィルム（商品名カプトンK、東レ・デュボン（株）社製）およびポリイミド半導体保護膜（商品名スミレジンエクセルCRC、住友ベークライト（株）社製）および熱硬化性の樹脂としてフェノール樹脂（商品名スミライトレジンPR、住友デュレズ（株）社製）の硬化樹脂板とエポキシ樹脂（商品名エビコート、油化シェルエポキシ（株）社製）の硬化樹脂板を用いた。接着温度は320℃、接着時間は0.5秒、圧力は1MPaの条件で接着したが第5表に示したように全ての被着剤に対して1.0kgf/cm以上の強い接着力を示した。また接着後のテープ外観に特に変化は見られなかった。

【0052】

【表5】

【0054】（実施例3～36）第1表および第3表の配合で合成した各溶液について実施例1あるいは実施例2と同様の方法でフィルムを得て同様の評価を行った。得られた評価結果を第5表に示す。

【0055】

【表6】

第5表-2

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
樹脂番号		PAA-6	PAA-7	PAA-8	PAA-9	PAA-10	PAA-11	PAA-12	PAA-13	PAA-14	PAA-15
乾燥条件	温度(℃)	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
	時間(分)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ベースフィルム		無し	ユビレックス	ユビレックス	無し	ユビレックス	ユビレックス	ユビレックス	無し	ユビレックス	ユビレックス
フィルム中の残留溶媒量(%)		0.06	0.03	0.02	0.02	0.1	0.15	0.18	0.05	0.05	0.07
イミド化率(%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
接着性	接着条件	温度(℃)	320	320	320	320	320	320	320	320	320
		時間(秒)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ビ-ル強度 (kgf/cm)	対アブソ	1.4	1.5	1.2	1	0.9	1	0.8	1.1	1
		対CRC	1.6	1.6	1.3	1.1	1	1.1	0.9	1.3	0.9
		対PR	1.8	1.9	1.5	1.2	1	1.2	1	1.4	1.3
		対エポト	2	2	1.6	1.4	1.3	1.3	1.2	1.6	1.4
	外観	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし

【0056】

【表7】

第5表-3

		実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
樹脂番号		PI-1	PI-1	PI-1	PI-1	PI-2	PI-2	PI-3	PI-4	PI-5	PI-6
乾燥条件	温度(℃)	250	250	230	280	250	250	250	250	250	250
	時間(分)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ベースフィルム		無し	ユビレックス	ユビレックス	ユビレックス	無し	ユビレックス	無し	無し	ユビレックス	ユビレックス
残留溶媒(%)		0.12	0.05	0.4	0	0.02	0.03	0.03	0.03	0.13	0.16
イミド化率(%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
接着性	接着条件	温度(℃)	320	320	320	320	320	320	320	320	320
		時間(秒)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ビ-ル強度 (kgf/cm)	対アブソ	1.4	1.5	1.3	1.3	1.5	1.4	1.1	1	0.9
		対CRC	1.6	1.8	1.4	1.4	1.7	1.7	1.2	1	0.9
		対PR	1.8	2.1	1.7	1.8	2	1.9	1.4	1.2	0.9
		対エポト	2	2.4	1.9	2	2.3	2.3	1.6	1.3	1.1
	外観	問題なし	問題なし	少し発泡 有り	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし

【0057】

【表8】

第5表-4

		実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36
樹脂番号		PI-7	PI-8	PI-9	PI-10	PI-11	PI-11
乾燥条件	温度(℃)	250	250	250	250	250	220
	時間(分)	30	30	30	30	30	30
ベースフィルム		無し	無し	無し	ユビレックス	ユビレックス	ユビレックス
残留溶媒(%)		0.19	0.06	0.06	0.19	0.08	0.5
イミド化率(%)		100	100	100	100	100	100
接着性	接着条件	温度(℃)	320	320	320	320	320
		時間(秒)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ビ-ル強度 (kgf/cm)	対アブソ	0.8	1	1	1.1	0.9
		対CRC	1	1.3	1.3	1.2	0.9
		対PR	0.9	1.3	1.3	1.2	0.9
		対エポト	1.1	1.5	1.4	1.5	1
	外観	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	少し発泡 有り

【0058】(比較例1~20)第2表および第4表の配合で合成した溶液について実施例1あるいは実施例2と同様の方法でフィルムを得て同様の評価を行った。得られた評価結果を第6表に示す。これらの配合においては合成およびフィルム化に特に問題はないがポリイミド

の基本骨格が本研究のものと異なるあるいはその配合比が前記の外にあるために接着性が劣る結果となった。

【0059】

【表9】

第6表-1

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
樹脂番号		PAA-101	PAA-101	PAA-101	PAA-102	PAA-102	PAA-103	PAA-104	PAA-105	PAA-106	PAA-107
乾燥条件	温度(℃)	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
	時間(分)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ベースフィルム		無し	エポレックス	エポレックス	無し	無し	無し	エポレックス	無し	エポレックス	無し
残留溶媒(%)		0.17	0.1	0.1	0.07	0.07	0.04	0.03	0.04	0.05	0.09
イミド化率(%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
接着性	接着条件	温度(℃)	320	320	350	320	350	320	320	320	320
		時間(秒)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ビ-μ強度 (kgf/cm)	対カプトン	0	0	0	0	0.01	0	0.01	0	0.01
		対CRC	0	0	0.01	0	0.01	0	0.01	0	0.01
		対PR	0	0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03
		対エポコート	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
	外観		問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし

【0060】

【表10】

第6表-2

		比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20
樹脂番号		PI-101	PI-102	PI-103	PI-104	PI-105	PI-106	PI-106	PI-106	PI-107	PI-107
乾燥条件	温度(℃)	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
	時間(分)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ベースフィルム		無し	エポレックス	無し	エポレックス	無し	無し	エポレックス	エポレックス	無し	無し
残留溶媒(%)		0.18	0.1	0.06	0.03	0.04	0.05	0.03	0.03	0.1	0.1
イミド化率(%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
接着性	接着条件	温度(℃)	320	320	320	320	320	320	350	320	350
		時間(秒)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ビ-μ強度 (kgf/cm)	対カプトン	0	0	0	0	0	0	0.02	0.02	0.02
		対CRC	0	0	0	0	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03
		対PR	0	0	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03
		対エポコート	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03
	外観		問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし

【0061】

【表11】

第6表-3

		比較例21	比較例22	比較例23	比較例24	比較例25	比較例26
樹脂番号		PI-108	PI-109	PI-110	PAA-1	PAA-8	PI-1
乾燥条件	温度(℃)	反応時に	反応時に	反応時に	150	150	150
	時間(分)	ゲル化	ゲル化	ゲル化	30	30	30
ベースフィルム					エポレックス	無し	無し
残留溶媒(%)					1.5	1.1	1.9
イミド化率(%)					72	80	100
接着性	接着条件	温度(℃)			320	320	320
		時間(秒)			0.5	0.5	0.5
	ビ-μ強度 (kgf/cm)	対カプトン			0.02	0.02	0.02
		対CRC			0.02	0.02	0.02
		対PR			0.04	0.03	0.03
		対エポコート			0.06	0.03	0.04
	外観				発泡がひどい	発泡がひどい	発泡がひどい

【0062】(比較例21~23)第4表のPI-108~110の配合でPI-1と同様の方法で合成を試みたが加熱イミド化の際にゲル化したためフィルム化および評価を行うことが出来なかった。

【0063】(比較例24~26)PAA-1、8およびPI-1の各溶液について150℃、30分の乾燥条件でフィルム化を行い評価した結果を第6表に示す。この条件ではイミド化率が低いあるいはフィルム中の残留

溶媒量が多い為に加熱圧着時に発泡が起こり外観、接着性共に劣る結果となった。

【0064】

【発明の効果】本発明によればポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、エポキシ、フェノール等の耐熱性樹脂に1秒以下の短時間で接着可能な、ポリイミド樹脂を主たる構成成分とするフィルム接着剤を提供することが可能である。また耐熱性に優れ、高温で接着する場合

においても分解などで発生するガスによる接着不良、外観不良を最小限に抑えることが可能である。またタックのないフィルムとして使用することができるので連続作

業性やクリーンな環境を必要とする場合に非常に有効である。このため高信頼性と耐熱性を要求するエレクトロニクス用材料として工業的に極めて利用価値が高い。